

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 octobre 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/72928 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C10G 2/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00595

(22) Date de dépôt international :
28 février 2001 (28.02.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/03925 27 mars 2000 (27.03.2000) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR). ENI S.P.A. [IT/IT]; Piazzale E. Mattei, 1, I-Rome (IT). AGIP PETROLI S.P.A. [IT/IT]; Via Laurentina, 449, I-Rome (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCHWEITZER, Jean-Marc [FR/FR]; 3, allée des Cytises, Le Méridien, F-38200 Serpaire (FR). GALTIER, Pierre [FR/FR]; 41, allée des Pins Monsalomon, F-38200 Vienne (FR). HUGUES, François [FR/FR]; 10, chemin du Clos-Challans, Charly, F-69390 Vernaison (FR). MARETTO, Cristina [IT/IT]; Via Favaretto, 47, I-35100 Padova (IT).

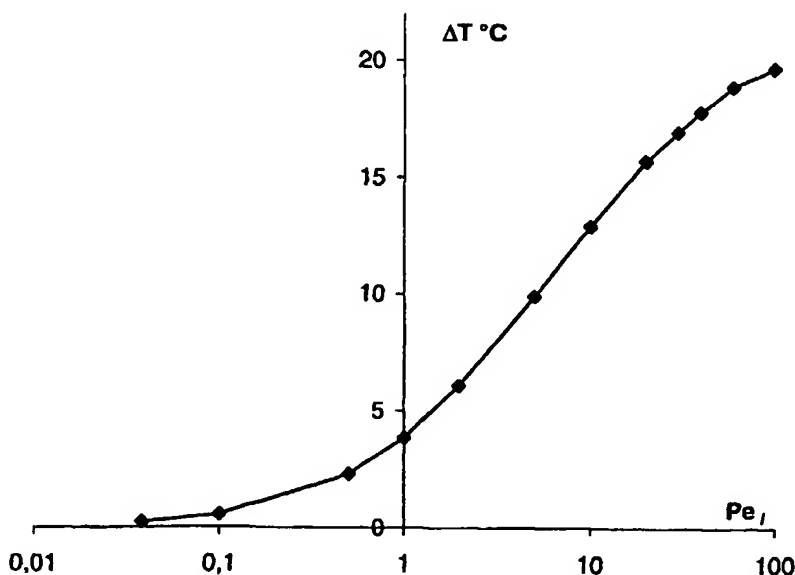
(74) Mandataire : ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROCARBONS FROM SYNGAS IN A THREE-PHASE REACTOR

(54) Titre : PROCÉDE DE PRODUCTION D'HYDROCARBURES A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE DANS UN REACTEUR TRIPHASIQUE



(57) Abstract: The invention concerns a method for the synthesis of hydrocarbons by reacting a mixture comprising at least carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst carried out in a three-phase reactor, wherein the liquid Peclet number ranges between 0 (excluded) and about 10, at a gas surface speed U_g preferably less than 35 cm.s^{-1} , so as to promote the transfer of the gas into the liquid phase and avoid too much attrition of catalyst grains.

(57) Abrégé : Procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur mis en oeuvre dans un réacteur thiphasique, dans lequel le nombre de Peclet liquide est

compris entre 0 (exclu) et environ 10, et une vitesse superficielle du gaz U_g est de préférence inférieure à 35 cm.s^{-1} , afin de favoriser le transfert du gaz dans la phase liquide et d'éviter une trop forte attrition des grains de catalyseur.

WO 01/72928 A1



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'HYDROCARBURES A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE DANS UN RÉACTEUR TRIPHASIQUE

La présente invention concerne la synthèse d'hydrocarbures lourds par la réaction dite de Fischer-Tropsch, c'est-à-dire la production d'hydrocarbures par réaction d'un mélange contenant essentiellement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, éventuellement du dioxyde de carbone. Ledit mélange est également appelé : gaz de synthèse.

La présente invention concerne plus particulièrement un procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur mis en œuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre 0 (exclu) et environ 10.

ART ANTERIEUR :

Le procédé de synthèse d'hydrocarbures par la réaction dite de Fischer-Tropsch est un procédé industriel bien connu pour la production d'hydrocarbures, essentiellement paraffiniques, tels que des fractions de type naphta, gasoil ou de composés plus lourds tels que des cires (paraffines longues). Dans une étape consécutive, telle que par exemple un hydrocraquage isomérisant, ces hydrocarbures peuvent être convertis en carburants (gasoil, kérosène), et/ou lubrifiants.

Les hydrocarbures peuvent être produits catalytiquement par conversion chimique de gaz de synthèse riche en hydrogène et monoxyde de carbone, généralement obtenu à partir de gaz naturel ou de charbon. Le gaz de synthèse peut également contenir du dioxyde de carbone. Les pressions utilisées sont généralement d'environ 5 à environ 200 bar absolus, souvent d'environ 5 à environ 80 bars absolus et le plus souvent d'environ 10 à environ 60 bars absolus (10 bars = 1 MPa), et les températures de réaction sont habituellement d'environ 130 à environ 400 °C, souvent d'environ 150 à environ 350 °C et le plus souvent d'environ 200 à environ 300 °C.

Les catalyseurs utilisés dans ce procédé, ainsi que les méthodes de fabrication de ces catalyseurs sont bien connus des hommes du métier. Ces catalyseurs peuvent être de diverses natures, et contiennent le plus souvent au moins métal du groupe VIII

de la classification périodique des éléments (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique), de préférence dispersé sur un support le plus souvent minéral. Souvent ce catalyseur contient au moins un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt et le ruthénium et le plus souvent dans le groupe formé par le fer et le cobalt.

Le support est généralement une matière poreuse et souvent un oxyde réfractaire inorganique poreux. A titre d'exemple ce support peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, la zircone, les terres rares ou des mélanges d'au moins deux de ces oxydes minéraux poreux. Typiquement la quantité de métal présente dans le catalyseur est d'environ 1 à environ 100 parties en poids pour 100 parties en poids du support et souvent d'environ 5 à environ 50 parties en poids pour 100 parties en poids du support.

Le catalyseur peut en outre contenir des promoteurs tels que ceux cités par exemple dans les documents de brevets suivants : GB 2 291 819, EP-B-0 581 619, EP-B-0 764 465, US 5 783 607, FR 2 782 319, cités en référence et dont la description doit être considérée comme incluse dans la présente description du fait de cette citation.

Les réacteurs utilisés pour la synthèse Fischer-Tropsch peuvent être de plusieurs types, le catalyseur étant mis en œuvre soit en lit entraîné, soit dans un réacteur du type colonne à bulle (bubble column reactor, ou slurry bubble column, selon la terminologie anglosaxonne), dans lequel il y a mise en contact du gaz avec un mélange liquide/solide très finement divisé, (ou slurry selon la dénomination anglosaxonne). Le terme slurry sera employé dans la suite de la présente description pour désigner une suspension de particules solides dans un liquide. La chaleur de réaction, très élevée, est habituellement éliminée par un échangeur de refroidissement, généralement interne au réacteur.

Les installations de synthèse Fischer-Tropsch comportent par ailleurs des moyens de séparation, pour la production d'une part d'hydrocarbures liquides, d'autre part de produits gazeux résiduels ou formés en tant que produits secondaires au cours de la synthèse comprenant notamment des inertes, des hydrocarbures légers gazeux, et la fraction non réagie du gaz de synthèse.

Les produits recherchés sont séparés de façon sensiblement totale du catalyseur (par exemple jusqu'à des taux de catalyseur résiduel de l'ordre de 1 à quelques parties par million (ppm), afin de pouvoir être utilisés ou traités lors d'étapes ultérieures.

5

Typiquement, on peut avoir dans un slurry Fischer-Tropsch une quantité de particules solides de catalyseur représentant de 10 à 65 % poids du slurry. Ces particules ont le plus souvent un diamètre moyen compris entre environ 10 et environ 800 microns. Des particules plus fines peuvent éventuellement être produites par attrition, c'est-à-dire par fragmentation des particules initiales de catalyseur.

10

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction de synthèse dans laquelle on recherche la formation d'hydrocarbures essentiellement paraffiniques ayant essentiellement plus de 5 atomes de carbone par molécule (hydrocarbures C_{5+}). Cette réaction est exothermique. Par ailleurs, le catalyseur et les conditions opératoires sont le plus souvent choisis afin de minimiser la réaction de formation du méthane qui n'est pas le produit recherché. En effet, cette réaction est particulièrement exothermique et présente une énergie d'activation plus importante que la réaction principale de formation des paraffines C_{5+} .

15

20

Il a été décrit dans la demande de brevet EP-A- 0 450 861 la mise en œuvre d'un catalyseur Fischer-Tropsch à base de cobalt dispersé sur oxyde de titane dans un réacteur de type colonne à bulle. Par ailleurs, le brevet EP-B-0 450 860, décrit une méthode permettant d'opérer de manière optimisée ce même type de réacteur

25

Dans ces deux documents, il est indiqué que les performances du catalyseur dépendent essentiellement de la concentration en réactif gazeux (gaz de synthèse) dans le réacteur, c'est-à-dire de la pression partielle en monoxyde de carbone et hydrogène dans la zone réactionnelle.

30

En terme d'hydrodynamique, il est ainsi indiqué dans ces documents que dans un réacteur parfaitement mélangé, tel que par exemple un autoclave agité (fully back mixed reactor ou CSTR reactor selon la terminologie anglosaxonne), la composition en réactifs gazeux et en produits liquides et gazeux, ainsi que la concentration en catalyseur sont les mêmes en tout point du réacteur. Ainsi, ces réacteurs parfaitement

35

mélangés conduisent aux niveaux de sélectivité en hydrocarbures C_5+ les plus élevés, mais aux dépens de la productivité.

A l'opposé, dans un réacteur fonctionnant selon un mode « piston » (plug flow reactor, selon la terminologie anglosaxonne), la concentration partielle en réactif décroît tout au long de la zone réactionnelle, et ce type de réacteur conduit aux productivités les plus élevées, aux dépens de la sélectivité.

Ainsi il est indiqué dans le brevet EP-B-0 450 860, que des nombres de Peclet pour la phase gaz supérieurs à 10, également appelés ci-après « nombres de Peclet gaz ou Pe_g , conduisent à un mode de fonctionnement du type piston (plug flow) pour ce qui concerne la phase gaz, alors que des nombres de Peclet gaz (Pe_g), inférieurs à 1 correspondent à des systèmes dans lesquels la phase gazeuse est parfaitement agitée. Les systèmes parfaitement agités idéaux correspondent à des nombres de Peclet gaz tendant vers zéro. Ce nombre de Peclet est égal à $Pe_g = H u_g / D_{ax}$, où H est la hauteur d'expansion du lit catalytique dans le réacteur, u_g est la vitesse spatiale du gaz et D_{ax} est le coefficient de dispersion axiale de la phase gazeuse.

La méthode permettant de conduire une colonne à bulle de manière optimale qui est décrite dans le brevet EP-B-0 450 860 comprend l'injection de gaz à une vitesse superficielle moyenne telle que la formation de bouchon gazeux (slug flow) est évitée, la vitesse superficielle du gaz étant supérieure ou égale à $0,2(H/D_{ax})$. Une autre condition porte sur la vitesse superficielle du liquide et la vitesse de sédimentation du solide (en général le catalyseur) afin que le solide soit convenablement fluidisé dans la phase liquide.

Ces documents ne prennent pas en compte les effets thermiques et la présence d'une réaction indésirable de méthanation qui a une influence négative importante sur l'exothermicité et la sélectivité de la réaction. Or, une exothermicité trop importante au niveau du catalyseur conduit généralement à une augmentation de la formation de méthane, produit favorisé à haute température, ainsi qu'à une chute de l'activité, par exemple par frittage de la phase active (M.E. DRY, Catalysis Science and Technology, Volume 1, éditeurs Anderson et Boudart, pages 175 et 198).

Ces phénomènes conduisent donc à une diminution importante de la production d'hydrocarbures C_5+ , le plus souvent de manière irréversible.

RESUME DE L'INVENTION :

L'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur, le plus souvent à base d'un métal du groupe VIII, mis en œuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre 0 (exclu) et environ 10, de manière préférée entre environ 0,005 et environ 8, de manière encore plus préférée entre environ 0,01 et environ 5 et de manière très préférée entre environ 0,02 et environ 3 voire entre environ 0,03 et environ 1.

Ce procédé permet de contrôler la réaction au plan thermique, de favoriser la formation d'hydrocarbures ayant au moins 2 atomes de carbone par molécule, et de diminuer la formation indésirable de méthane.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

L'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures ayant de préférence au moins 2 atomes de carbone dans leur molécule et de manière plus préférée au moins 5 atomes de carbone dans leur molécule par la mise en contact d'un gaz contenant essentiellement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène et dans une zone de réaction contenant une suspension de particules solides dans un liquide, qui comprend des particules solides de catalyseur de la réaction. Ladite suspension est également appelée slurry. Le procédé selon l'invention est donc mis en œuvre dans un réacteur triphasique. De préférence, le procédé selon l'invention sera mis en œuvre dans un réacteur triphasique du type colonne à bulle.

Il a été découvert par la demanderesse, qu'il est important de pouvoir contrôler l'hydrodynamique du liquide si l'on souhaite contrôler les transferts thermiques dans la zone réactionnelle, ainsi que la réaction elle même.

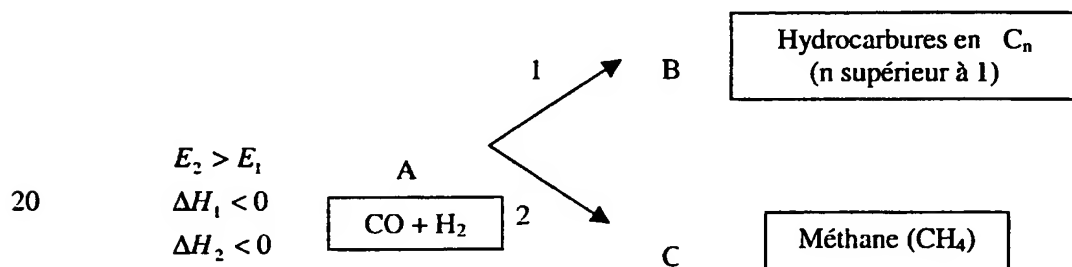
Dans le procédé selon l'invention, c'est le réactif dissous dans la phase liquide qui rentre en contact avec le catalyseur en suspension dans ladite phase et qui réagit.

Pour ce qui concerne le transfert de matière, il est préférable d'établir un régime d'écoulement de la phase réactive, donc de la phase liquide qui contient le gaz

dissous, le plus proche possible de l'écoulement piston afin d'obtenir le maximum de conversion. Cependant dans le cas de réactions très exothermiques, l'écoulement piston génère un profil de température important qui rend difficile le contrôle thermique.

- 5 En effet, le mélange de réactifs (hydrogène et monoxyde de gaz) entrant dans le réacteur est soumis à la réaction Fischer-Tropsch et celle-ci continue au fur et à mesure que le fluide progresse dans la colonne. Dans ce type de fonctionnement du réacteur, la concentration et la pression partielle des réactifs diminue le long du réacteur tandis que celle des produits (gazeux ou liquides) et de l'eau produite par la
- 10 réaction augmente. L'écoulement piston est de ce fait à l'origine d'un gradient de concentration associé, dans le cas d'une réaction fortement exothermique, à un gradient de température important le long du réacteur.

- Si on considère le schéma réactionnel suivant, bien connu de l'homme du
- 15 métier, pour une réaction exothermique de type Fischer-Tropsch :



- 25 La réaction parallèle indésirable de formation du méthane (réaction 2) présente une énergie d'activation (E2) plus importante que celle (E1) de la réaction principale de formation des hydrocarbures. La vitesse de formation du méthane augmente donc plus vite avec la température que celle des autres hydrocarbures. Par ailleurs, les deux réactions étant exothermiques (enthalpies ΔH_1 et ΔH_2 des réactions 1 et 2 négatives),
- 30 l'avancement de la réaction provoque une augmentation des calories dégagées par la réaction, ce qui favorise l'augmentation de la température et donc de la méthanation.

Une augmentation du gradient thermique le long du réacteur conduit donc à une diminution de la sélectivité en produits désirés.

La présente invention décrit un procédé permettant, par le contrôle des paramètres associés à la réaction, de favoriser la formation d'hydrocarbures C_{2+} , de préférence C_{5+} et de préférence majoritairement paraffinique C_nH_{2n+2} , via la réaction 1.

Dans le cas du schéma réactionnel décrit précédemment (réactions 1 et 2), les

5 équations de bilan matière en régime transitoire s'écrivent :

$$\text{Espèce A :} \quad \frac{1}{Pe_l} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_A}{\partial Z} - (r_1(C_A) + r_2(C_A)) = \frac{\partial C_A}{\partial t^*}$$

$$10 \quad \text{Espèce B :} \quad \frac{1}{Pe_l} \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_B}{\partial Z} + r_1(C_A) = \frac{\partial C_B}{\partial t^*}$$

$$\text{Espèce C :} \quad \frac{1}{Pe_l} \cdot \frac{\partial^2 C_C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_C}{\partial Z} + r_2(C_A) = \frac{\partial C_C}{\partial t^*}$$

15

De même, le bilan énergétique en régime transitoire s'écrit :

$$\frac{1}{Pe_T} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \frac{\partial T}{\partial Z} + (r_1(C_A)(-\Delta H_1) + r_2(C_A)(-\Delta H_2)) \cdot \frac{\tau}{\rho \cdot C_p} - \frac{U \cdot a \cdot \tau}{\rho \cdot C_p} \cdot (T - T_{cool}) = \frac{\partial T}{\partial t^*}$$

20

avec

$$Pe_l = \frac{u_l \cdot H}{D_{ax}} \quad Pe_T = \frac{\rho \cdot C_p}{\lambda} \cdot u_l \cdot H \quad Z = \frac{z}{H} \quad \tau = \frac{H}{u_l} \quad t^* = \frac{t}{\tau} \quad r_1(C_A) = k_o \cdot e^{\frac{E_1}{R \cdot T}} \cdot C_A^n$$

a = surface volumique d'échange thermique

C_i = concentration de l'espèce i

C_p = capacité calorifique du liquide

D_{ax} = coefficient de dispersion axiale

E_1 = énergie d'activation de la réaction 1

E_2 = énergie d'activation de la réaction 2

H = hauteur d'expansion du lit catalytique.

Pe_l = nombre de Peclet liquide

Pe_T = nombre de Peclet thermique

r_1 = vitesse d'apparition de B

r_2 = vitesse d'apparition de C

t = temps

t^* = temps normé

T = température

u_l = vitesse du liquide

U = coefficient de transfert thermique

z = position axiale

Z = position axiale normée

ΔH_1 = enthalpie de la réaction 1

ΔH_2 = enthalpie de la réaction 2

λ = conductivité thermique effective

ρ = masse volumique du liquide

τ = temps de passage du liquide

Etant donné que la dispersion thermique suit de très près la dispersion de matière, l'égalité du nombre de Peclet thermique et du nombre de Peclet matière pour la phase liquide Pe_l , constitue une hypothèse raisonnable et admise par l'homme de métier (PL. MILLS et coll., « Three-Phase Sparged Reactors, » dans Topics in Chemical Engineering, volume 8, chapitre 5, p.364, K.D.P. NIGAM et A. SCHUMPE rédacteurs, Editions GORDON and BREACH). La sélectivité en produit B et le profil de température le long de la colonne peuvent alors être déterminés en résolvant les équations précédentes. La résolution conduit aux résultats présentés dans les figures 1 et 2.

La figure 1 montre l'évolution du différentiel de température (ΔT), c'est-à-dire de l'augmentation de température due aux réactions 1 et 2, en fonction du nombre de Peclet liquide (Pe_l). Ce différentiel de température augmente notablement pour des nombres de Peclet liquide supérieurs à quelques unités. Pour un contrôle thermique convenable de la réaction de synthèse Fischer-tropsch, il est préférable de maintenir le différentiel de température à moins de 15°C, de préférence à moins de 10°C. Il est donc préférable d'opérer avec un nombre de Peclet liquide inférieur à environ 10, de

préférence environ 8. Au delà de ces valeurs, le contrôle de l'exothermicité de la réaction peut devenir difficile, voire impossible.

La figure 2 montre l'évolution de la sélectivité (S_n) en produit désirés (hydrocarbures en C_n , avec n supérieur à 1, c'est-à-dire hydrocarbures C_{2+}) en fonction du nombre de Peclet liquide (Pe_l). Ainsi qu'il apparaît sur cette figure, la sélectivité décroît de manière de plus en plus significative lorsque le nombre de Peclet liquide dépasse plusieurs unités.

Ainsi, lors d'une synthèse Fischer-Tropsch, la sélectivité en produits B désirés (hydrocarbures C_{2+}), diminue lorsque le différentiel de température dans le réacteur augmente, et le nombre de Peclet liquide Pe_l apparaît comme un paramètre de contrôle de la réaction.

Il est par ailleurs utile que le nombre de Peclet de la phase liquide soit non nul, afin de s'écarter d'un réacteur parfaitement agité dans lequel la conversion est minimale.

La limite inférieure du nombre de Peclet dépend de l'activité du catalyseur en réacteur parfaitement agité, donc entre autres de sa composition et/ou de son mode de préparation. Lorsque le nombre de Peclet augmente, la conversion augmente également. Il est toutefois préférable que le nombre de Peclet ne soit pas trop grand pour ne pas avoir un profil de température qui rende difficile le contrôle thermique et qui conduise à une sélectivité trop faible en produit désiré, comme le montrent les figures 1 et 2.

En conséquence, une sélectivité élevée en hydrocarbures C_{2+} (c'est-à-dire par exemple une sélectivité supérieure à 60%, de préférence supérieure à 70% poids, de manière plus préférée supérieure à 80% poids et de manière très préférée supérieure à 90% poids) et une conversion suffisante (c'est-à-dire par exemple une conversion du monoxyde de carbone supérieure à 60%, de préférence supérieure à 70%, de manière plus préférée supérieure à 80%) correspondent à une productivité élevée en hydrocarbures C_{2+} et seront obtenues lorsque le nombre de Peclet liquide Pe_l est non nul et le plus élevé possible, tout en restant en deçà d'une limite supérieure au

delà de laquelle le contrôle thermique de la réaction devient difficile et/ou la sélectivité en hydrocarbures C_{2+} trop faible.

Dans le procédé selon l'invention, le nombre de Peclet Pe_l est donc compris entre 0 (exclu) et environ 10, de manière préférée entre environ 0,005 et environ 8, de manière encore plus préférée entre environ 0,01 et environ 5 et de manière très préférée entre environ 0,02 et environ 3 voire entre environ 0,03 et environ 1.

On obtient, lorsque le nombre de Peclet liquide est compris dans ces intervalles de valeurs, un procédé de synthèse d'hydrocarbure de type Fischer-Tropsch, qui présente des performances optimisées en terme de conversion et de sélectivité en hydrocarbures C_{2+} , voire C_{5+} , ainsi qu'un meilleur contrôle de la chaleur émise par la réaction, ce qui permet également d'éviter une éventuelle désactivation trop rapide du catalyseur.

Il peut par ailleurs être avantageux, d'opérer de préférence avec une vitesse superficielle du gaz permettant d'éviter la formation de poches de gaz (slugs selon la terminologie anglosaxonne). Toutefois, ce phénomène n'est vraiment important que dans des réacteurs de faible diamètre, c'est-à-dire présentant un diamètre inférieur à 6 mètres (6 m), voire inférieur à 2 mètres (2 m).

De plus le procédé selon l'invention sera de préférence opéré avec une vitesse superficielle du gaz U_g inférieure à 35 cm.s^{-1} , de manière plus préférée inférieure à 30 cm.s^{-1} , afin de favoriser le transfert du gaz dans la phase liquide et donc la réaction, mais aussi afin d'éviter une trop forte attrition des grains de catalyseur.

Les figures 3 et 4 représentent la distribution en taille des particules d'un catalyseur Fischer-Tropsch avant réaction (courbes 1) et après 10 jours de test en réacteur triphasique (courbes 2). Cette distribution est visualisée en terme de % volume de particules pour différentes valeurs du rapport $d_p/d_{p\text{moy}}$ (rapport entre le diamètre des particules de catalyseur et le diamètre moyen de l'ensemble des particules). La figure 3 a été obtenue pour une vitesse superficielle du gaz U_g égale à 40 cm/s , et la figure 4 pour $U_g = 30 \text{ cm/s}$. Une formation importante de fines particules présentant un rapport $d_p/d_{p\text{moy}}$ inférieur à 0,5 est obtenue lorsque U_g est égal à 40 cm/s (figure 3), ce qui n'est pas le cas lorsque $U_g = 30 \text{ cm/s}$ (figure 4).

Le procédé de production d'hydrocarbures par synthèse Fischer-Tropsch selon l'invention peut être mis en œuvre dans tout type de réacteur triphasique, de préférence dans une colonne à bulle ou un réacteur de type colonne à bulle. Il paraît avantageux d'opérer dans des réacteurs présentant une taille suffisante, notamment

5 afin d'obtenir des productivité horaires (poids d'hydrocarbures C₂+ produits en une heure) suffisamment élevées. Ainsi il paraît préférable d'utiliser de préférence un ou des réacteurs présentant un diamètre supérieur à environ 2 mètres, de manière plus préférée supérieur à 6 mètres, voire supérieur à 7 mètres, dans le procédé selon l'invention.

10

Afin de vérifier les conditions de fonctionnement du procédé selon l'invention, notamment les conditions hydrodynamiques et la valeur des nombres de Peclet, il est avantageux d'effectuer des mesures expérimentales en cours de fonctionnement, mais aussi éventuellement des tests au moyen de traceurs. De telles techniques sont

15 connus de l'homme du métier et décrites par exemple dans le brevet EP-B-0 450 860.

20

Tout type de catalyseur connu de l'homme du métier peut être utilisé dans le procédé selon l'invention. De manière générale, les poudres catalytiques employées dans le procédé selon l'invention sont à base d'au moins un métal du groupe VIII, c'est-à-dire d'au moins un métal choisi dans les groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle classification périodique. De préférence, le métal du groupe VIII est du fer ou du cobalt, de manière plus préféré du cobalt.

25

Le catalyseur peut contenir un ou plusieurs agents d'activation (également appelés promoteurs) choisi dans au moins un des groupes I à VII de la classification périodique (groupes 1,2,3,4,5,6 et 7 de la nouvelle classification). Ces promoteurs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

30

Le catalyseur peut éventuellement être dispersé sur un support, le support comprend alors de manière préférée un oxyde réfractaire inorganique choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, l'oxyde de titane, la zircone, les terres rares.

On utilisera de manière préférée, les catalyseurs à base de cobalt décrits dans les documents de brevets suivants : GB 2 291 819, EP-B-0 581 619, EP-B-0 764 465, US 5 783 607, FR 2 782 319.

- 5 Les conditions opératoires de la réaction Fischer-Tropsch de synthèse des hydrocarbures sont généralement bien connues. Le mode optimal de fonctionnement du réacteur selon l'invention se situe généralement à une température comprise entre 160 et 350°C, de manière préférée entre 200 et 300° C., pour une pression comprise entre 0,1 et 10MPa, de manière préférée entre 0,5 et 6 MPa, de manière très préférée
- 10 entre 1 et 5 MPa, le rapport molaire H_2/CO compris entre 0,5 et 3, de manière préférée entre 1 et 2,5, de manière encore plus préférée entre 1,7 et 2,3.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur mis en œuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre 0 (exclu) et environ 10.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la vitesse superficielle du gaz, U_g , est inférieure à environ 35 cm.s^{-1} .
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel Pe_l est compris entre environ 0,005 et environ 8.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur est à base d'un métal du groupe VIII.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le métal du groupe VIII est le cobalt.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5 dans lequel le métal est dispersé sur un support.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le support comprend au moins un oxyde choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, l'oxyde de titane, la zircone, les terres rares.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la température est comprise entre 160°C et 350°C , la pression est comprise entre 0,1 et 10 MPa, le rapport molaire H_2/CO est compris entre 0,5 et 3.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le réacteur triphasique est une colonne à bulle.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le réacteur triphasique présente un diamètre supérieur à 2 mètres.

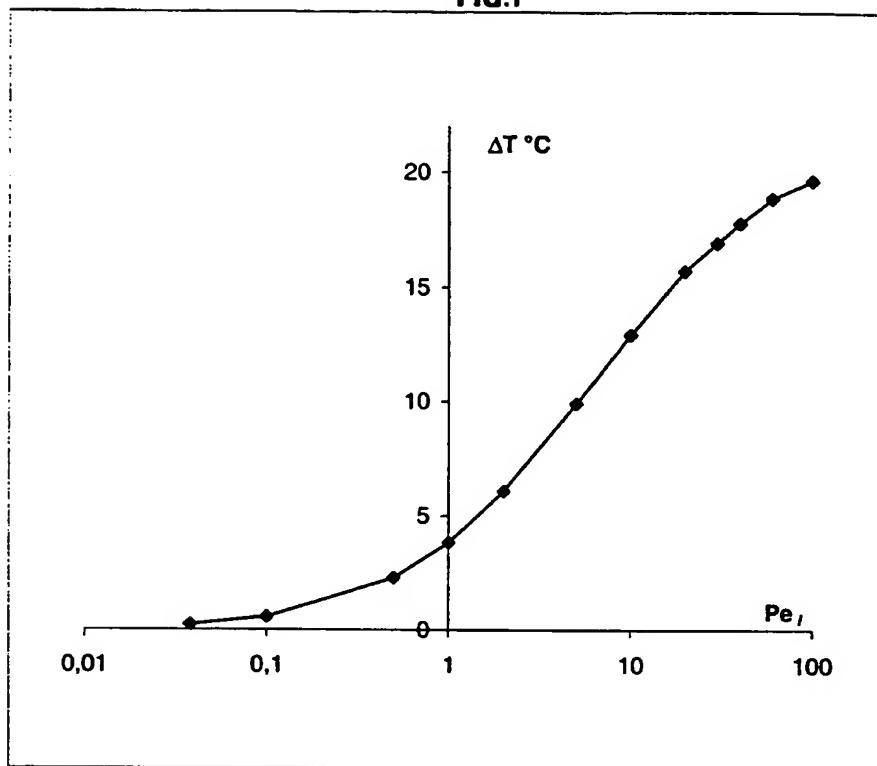
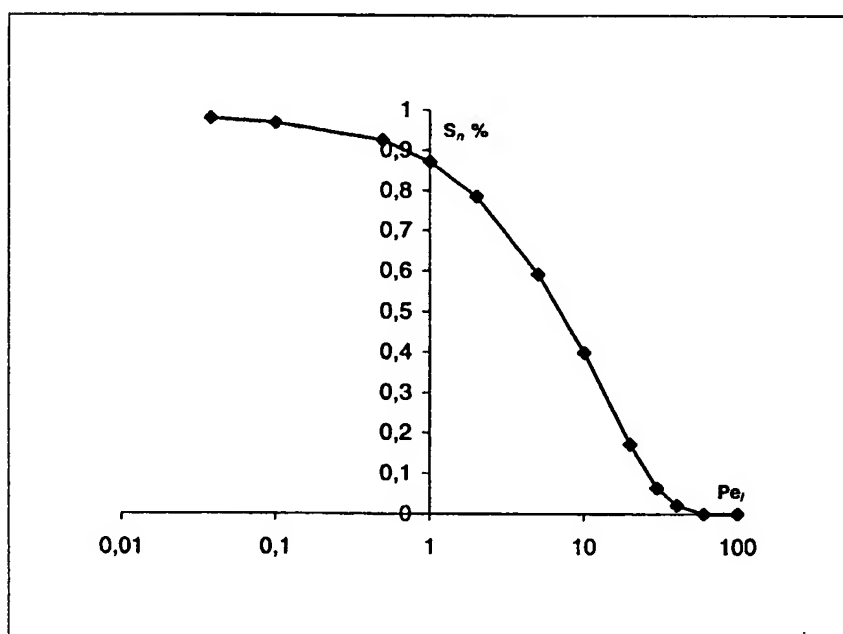
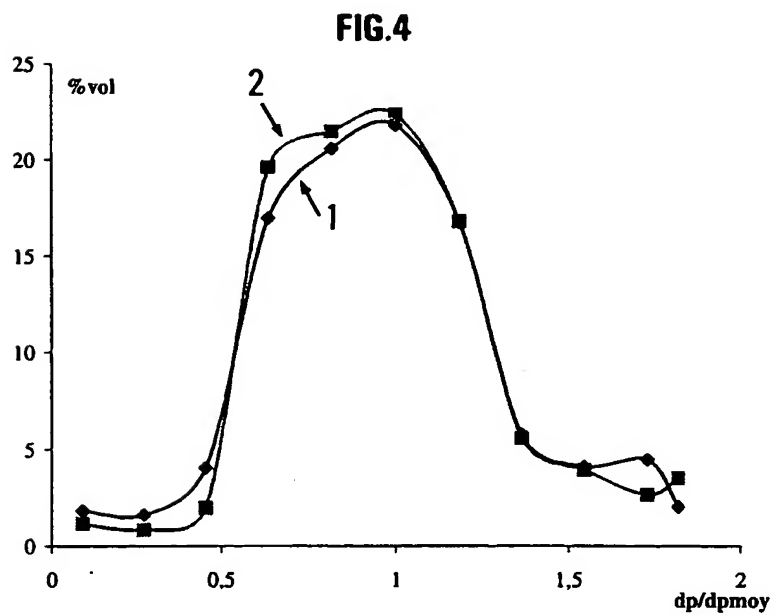
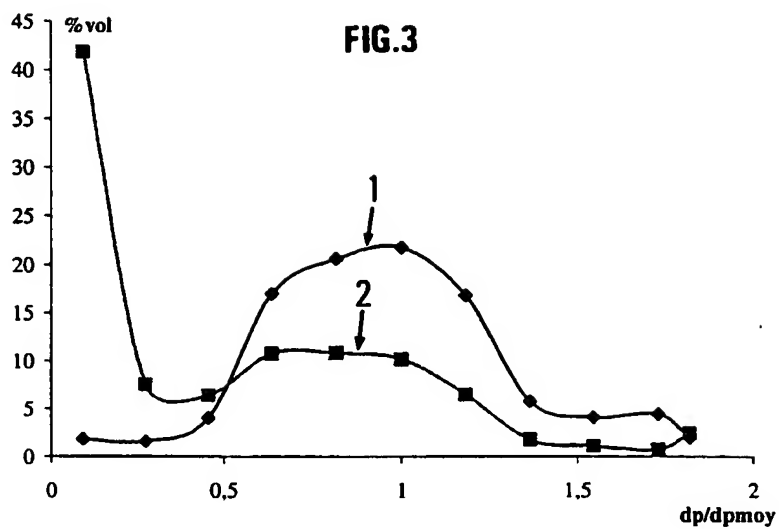
1/2
FIG.1

FIG.2



2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/00595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G2/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10G C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 450 861 B (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 9 October 1991 (1991-10-09) cited in the application claims 1,9,10 page 6, line 17 - line 18 ---	1,2,4-9
A	US 5 348 982 A (IGLESIA ENRIQUE ET AL) 20 September 1994 (1994-09-20) claims 1,4,6,16 example 8 ---	1,2,4-7,9
A	WO 99 03574 A (SASOL CHEMICALS EUROP LTD ;SILVERMAN ROY W (US); STEYNBERG ANDRE P) 28 January 1999 (1999-01-28) claims 1-4 page 17, line 13 - line 17 -----	1-6,8,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 July 2001		Date of mailing of the international search report 12/07/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer De Herdt, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0450861 B	09-10-1991	AU 640471 B	26-08-1993
		AU 7401791 A	10-10-1991
		CA 2038773 A	05-10-1991
		DE 69111279 D	24-08-1995
		DE 69111279 T	01-02-1996
		EP 0450861 A	09-10-1991
		NO 179864 B	23-09-1996
US 5348982 A	20-09-1994	AU 632413 B	24-12-1992
		AU 7401591 A	10-10-1991
		CA 2038774 A	05-10-1991
		DE 69104400 D	10-11-1994
		DE 69104400 T	04-05-1995
		EP 0450860 A	09-10-1991
		NO 180001 B	21-10-1996
WO 9903574 A	28-01-1999	AU 730075 B	22-02-2001
		AU 8349198 A	10-02-1999
		EP 0998346 A	10-05-2000
		NO 20000190 A	01-03-2000
		US 6201031 B	13-03-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. de Internationale No

PCT/FR 01/00595

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C10G2/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C10G C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 450 861 B (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 9 octobre 1991 (1991-10-09) cité dans la demande revendications 1,9,10 page 6, ligne 17 - ligne 18 ---	1,2,4-9
A	US 5 348 982 A (IGLESIA ENRIQUE ET AL) 20 septembre 1994 (1994-09-20) revendications 1,4,6,16 exemple 8 ---	1,2,4-7,9
A	WO 99 03574 A (SASOL CHEMICALS EUROP LTD ; SILVERMAN ROY W (US); STEYNBERG ANDRE P) 28 janvier 1999 (1999-01-28) revendications 1-4 page 17, ligne 13 - ligne 17 -----	1-6,8,9
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 juillet 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/07/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé De Herdt, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C nde Internationale No

PCT/FR 01/00595

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0450861 B	09-10-1991	AU 640471 B	26-08-1993
		AU 7401791 A	10-10-1991
		CA 2038773 A	05-10-1991
		DE 69111279 D	24-08-1995
		DE 69111279 T	01-02-1996
		EP 0450861 A	09-10-1991
		NO 179864 B	23-09-1996
US 5348982 A	20-09-1994	AU 632413 B	24-12-1992
		AU 7401591 A	10-10-1991
		CA 2038774 A	05-10-1991
		DE 69104400 D	10-11-1994
		DE 69104400 T	04-05-1995
		EP 0450860 A	09-10-1991
		NO 180001 B	21-10-1996
WO 9903574 A	28-01-1999	AU 730075 B	22-02-2001
		AU 8349198 A	10-02-1999
		EP 0998346 A	10-05-2000
		NO 20000190 A	01-03-2000
		US 6201031 B	13-03-2001